

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : **56-061421**

(43)Date of publication of application : **26.05.1981**

(51)Int.Cl.

C08G 18/14

(21)Application number : **54-136423**

(71)Applicant : **HITACHI LTD**

(22)Date of filing : **24.10.1979**

(72)Inventor : **NAKA REIJI**
SHIBATA KATSUO
KOBAYASHI ISAO

(54) PREPARATION OF HARD POLYURETHANE FOAM

(57)Abstract:

PURPOSE: To prepare the titled foam with excellent heat insulating characteristics and freed from stress cracking at a free foam density $\leq 0.025\text{g/cm}^2$, by use of a mixture of water and trichlorotrifluoroethylene as a foaming agent.

CONSTITUTION: 100pts. of a polyether prepared by mixing bisphenol A, an initiator (ethylenediamine, sucrose, diethanolamine, etc.) and an alkylene oxide, is expanded and cured, with addition of a foaming agent (composed of 4W8pts. of water and 10W20pts. of trichlorotrifluoroethylene), a foam stabilizer, a catalyst, etc.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

⑫ 公開特許公報 (A)

昭56—61421

⑤ Int. Cl.³
C 08 G 18/14

識別記号

庁内整理番号
7016—4 J

⑬ 公開 昭和56年(1981)5月26日

発明の数 1
審査請求 有

(全 3 頁)

⑭ 硬質ポリウレタンフォームの製造法

800株式会社日立製作所栃木工
場内

① 特 願 昭54—136423

② 発 明 者 小林 勲

② 出 願 昭54(1979)10月24日

栃木県下都賀郡大平町大字富田

② 発 明 者 中礼 司

800株式会社日立製作所栃木工
場内

栃木県下都賀郡大平町大字富田

800株式会社日立製作所栃木工

場内

① 出 願 人 株式会社日立製作所

東京都千代田区丸の内1丁目5

② 発 明 者 柴田 勝男

番1号

栃木県下都賀郡大平町大字富田

④ 代 理 人 弁理士 薄田利幸

明 細 書

発明の名称 硬質ポリウレタンフォームの製造法
特許請求の範囲

1. 活性水素含有物とイソシアネートから硬質ポリウレタンフォームを製造する方法において、水とトリクロロトリフロロエチレンの混合物からなる発泡剤の存在下で発泡硬化させたことを特徴とする硬質ポリウレタンフォームの製造法。
2. 活性水素含有物100部に対して、水4～8部、トリクロロトリフロロエチレン1.0～2.0部を用いた特許請求の範囲第1項記載のポリウレタンフォームの製造法。
3. 自由発泡密度0.025 g/cc以下で使用する特許請求の範囲第1項記載のポリウレタンフォームの製造法。

発明の詳細な説明

本発明は、水とイソシアネートの反応で生じる炭酸ガスとトリクロロトリフロロエチレンを発泡剤とした硬質ポリウレタンフォーム断熱材の新規な製造法に関する。

さらに詳しくは、ルームエアコン等の背面シャーシにおける露付防止のために断熱材として、シャーシ材料を犯すことなく、また断熱性も良好なポリウレタンフォーム断熱材の製造法に関する。

従来より、背面シャーシの材料は、ABS樹脂を使用していたが、材料費低減等のためには、耐衝撃性樹脂を使用するのが有利である。しかし、耐衝撃性樹脂は耐薬品性に劣り、なかでも、断熱材としてポリウレタンフォームと一体発泡した場合、耐衝撃性樹脂が発泡剤のトリクロロフロロメタンに冒されてストレスクラックを生じる等大きな欠点となっている。そこで、発泡剤として水を使用して水とイソシアネートの反応で生じる炭酸ガスを発泡剤にするとストレスクラックは防止できるが、一方断熱特性がトリクロロフロロメタンを使用した場合に比べ極端に低下してしまうものであった。

そこで、本発明の目的とするところは、発泡剤として水を使用した時、自由発泡密度0.025 g/cc以下において、ストレスクラックの防止とトリク

フロロメタンを使用した時と同程度の断熱特性を有するフォームを見出すことにある。

これらを満足するには、ポリエーテルの他に、フロロカーボン系の発泡剤の混合が重要である。特にフロロカーボン系でも従来のトリクロロフロメタンでは、アタック性が大きいので、これ以外のフロロカーボンを見出すことが必要である。そこで種々検討の結果トリフロロトリクロロエチレンの耐衝撃性樹脂へのアタック性が極めて小さいことが判明した。更には、トリクロロフロメタンを使用した時と同程度の熱伝導率を得るためには、水とトリフロロトリクロロエチレンの混合比が重要となってくる。自由発泡 0.025 g/cc 以下で、かつ耐衝撃性樹脂へのアタック性少、かつ低熱伝導率を得るには、ポリエーテル 100 部に対し水は 4~8 部、~~トリフロロトリクロロエチレン~~ は 10~20 部の範囲が適当であることがわかった。好ましくは、水は 5~6 部、~~トリフロロトリクロロエチレン~~ は 13~15 部がよい。ここで水の添加量、~~トリフロロトリクロロエチレン~~ の添加量をこのように限定したのは、水の場合 4 部以下では、フ

3

はクルードMDIが使用でき、発泡剤は本発明の組合せであり、これ以外の整泡剤、触媒の使用は従来法と何ら変える必要がない。

実験例 1~3、実施例 1~5

成分	ビスフェノール A + エチレンオキサ	
	イド付加物 (OH 価 180)	20 部
	エチレンジアミン + プロピレンオキ	
	サイド付加物 (OH 価 490)	35 部
	エチレンジアミン + エチレンオキサ	
	イド付加物 (OH 価 40)	30 部
	シュクローズ + プロピレンオキサ	
	イド付加物 (OH 価 350)	10 部
	ジエタノールアミン + プロピレンオ	
	キサイド付加物 (OH 価 350)	5 部
発泡剤	水	4~8 部
	トリクロロトリフロロエチレン	10~20 部
触媒	ダブコ 33LV (三共エアプロダク	
	ン製)	2 部
イソシアネート	クルードMDI NCO % = 30 ~	
	31	必要量

5

ームの比重分布が悪く、また 8 部以上ではフォームが収縮しやすいからである。

一方、トリ⁷クロロトリクロロエチレンが 10 部以下では、目的の低熱伝導率が得られないし、20 部以上になると耐衝撃性樹脂へのアタック性が生じる。

本発明は、フォームの熱伝導率の大小でルームエアコンの耐衝撃性樹脂製の背面シャーシの断熱層厚さを変えることができるが、ルームエアコン本体を薄くするには、断熱層厚さを薄くする必要があり、それには、やはり熱伝導率の小さい方が有利となる。

本発明に使用する硬質ウレタンフォーム原液は、ポリエーテルとしては、活性水素含有化合物が使用できるが、フライアビリティ、収縮等のフォームの物性面を考慮すると、できれば次のような組合せが有効である。すなわち、ビスフェノール A、エチレンジアミン、シュクローズ、ジエタノールアミン等を開始剤にし、アルキレンオキサイドを付加したポリエーテルである。イソシアネート

4

インデックス

NCO/OH = 1.15

からなる硬質ポリウレタンフォーム原料に対して、発泡剤は以下に示す割合のものを使用して発泡硬化させた。

表 1

項 目	例	実験例	実験例	実験例	実験例	実験例	実験例	実験例
		1	2	3	1	2	3	4
発泡剤	水	7	4	7	6	4	4	5
	トリクロロトリフロロエチレン	0	25	5	10	15	20	15
物性	クルードMDI	198.5	144.7	198.5	198.5	144.7	144.7	162.0
	自由発泡密度 (g/cc)	0.0225	0.0218	0.0220	0.0217	0.0243	0.0238	0.0230
	フライアビリティ (%)	9	3	8	8	7	5	5
	熱伝導率 (Kcal/mh°C)	0.0204	0.0158	0.0192	0.0168	0.0154	0.0160	0.0169
	低温寸法変化率 (%)	-1.5	-2.1	-1.5	-2.3	-2.0	-2.4	-1.9
性	耐衝撃性樹脂へのアタック発生有無	無	有	無	無	無	無	無

。フライアビリティ A B T M - C - 4 2 1 - 6 1 法による。

。熱伝導率 (200 × 200 × 35 t パネル、平均温度 23.8 °C)

。低温寸法変化率 (400 × 300 × 35 t、

6

— 20℃×24時間厚さ方向変化率)

・耐衝撃性樹脂へのクラック発生有無(耐衝撃性樹脂シャーシにウレタンを発泡させた物を—20℃×7日間放置し、シャーシへのクラックを判定する)

本発明によると、うす型背面シャーシへの断熱フォームの熱伝導率は、0.017~0.015 Kcal/mh℃の範囲であれば、露が付かないことを確認している。よってこの範囲の熱伝導率で耐衝撃性樹脂にクラックのないことが必要であり、これによって製品の輸送時の割れ(包莖強度試験で確認)や、据付時のクリーブ破綻によるトラブルなどを防止することができる。

以上実施例に示した如く、耐衝撃性樹脂を材料としたうす型シャーシにするためには、熱伝導率のすぐれた断熱フォームが必要であり、そのためには、水の他に耐衝撃性樹脂を冒さない限度のトリクロロトリフロロエチレンの混合が極めて有効であることを見出したものである。

本発明は、断熱材(ポリウレタンフォーム)と

特開昭56-61421(3)

プラスチック(主として耐衝撃性樹脂)を一体発泡する工法において、プラスチックのストレスクラック(白化)及び、低い熱伝導率を保持するためになされたものであって、発泡剤として水とトリクロロトリフロロエチレンの最適な混合比によってこれらを達成できる、極めてすぐれたウレタンフォーム断熱材を提供するものである。

代理人弁理士 澤田利幸

8